

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 H01M 4/62, 4/02, 10/40, C09J 11/00, 151/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/39808</p> <p>(43) 国際公開日 1998年9月11日(11.09.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00893</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月4日(04.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/65493 1997年3月4日(04.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-0015 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 前田耕一郎(MAEDA, Koichiro)[JP/JP] 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>山本陽久(YAMAMOTO, Haruhisa)[JP/JP] 〒100-0015 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		
<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 歐州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title: BINDER FOR CELL, SLURRY FOR CELL ELECTRODE, ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, AND LITHIUM SECONDARY CELL</p> <p>(54) 発明の名称 電池用バインダー、電池電極用スラリー、リチウム二次電池用電極およびリチウム二次電池</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A binder for cells containing particles of composite polymer such that two or more polymers having different chemical structures form a heterogeneous phase structure. Preferably the polymers include polymers having glass transition temperatures (T_g) different from each other by 5 °C or more. When slurry prepared by mixing the binder with a liquid material and an active material is used for the manufacture of the electrode of a secondary cell, especially, a lithium secondary cell, the performance of the cell is improved because the slurry imparts a well-balanced binding power and a binding persistence.</p>		

(57) 要約

化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成している複合ポリマー粒子を含有する電池用バインダー。好ましくは、該2以上のポリマーが、ガラス転移温度(T_g)差が5℃以上である2種のポリマーを含む。

この電池用バインダーは、液状物質および活物質と組合せてスラリーとし、二次電池、特にリチウム二次電池の電極製造に用いると、バランスのよい結着性と結着持続性を示し、電池性能の向上をもたらす。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スウェーデン
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AJ	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴー
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	ベルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TR	トルコ
BEL	ベルギー	GN	ギニア	MU	ラヴィニア共和国	TT	トリニダッド・トバゴ
BFF	ブルキナ・ファン	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	UG	ウクライナ
BFG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	US	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UZ	米国
BRY	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UV	ウズベキスタン
BYA	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
CAA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジンエール	YJ	ヨーロースラヴィア
CCF	中央アフリカ	IS	オランダ	NN	オランダ	ZW	ジンバブエ
CGG	コンゴー共和国	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CHI	イス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CIM	コートジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CMN	カメルーン	KP	キルギス	PT	ポルトガル		
CCN	中国	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CCU	キューバ	KZ	カザフスタン	RJ	ロシア		
CCY	クロス	LC	セント・ルシア	SS	スードーン		
CCZ	チエコ	LK	リヒテンシュタイン	DE	スウェーデン		
DDE	ドイツ	LR	スリランカ	SS	シンガポール		
DKK	デンマーク	LS	リベリア	EG	シロヴェニア		
EES	エストニア		レソト	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン			SL	シェラ・レオネ		

明細書

電池用バインダー、電池電極用スラリー、リチウム二次電池用電極およびリチウム二次電池

技術分野

本発明は二次電池用バインダーおよびその利用に関し、さらに詳しくは複合ポリマー粒子を用いたリチウム二次電池用バインダー、当該バインダーを用いて得られる電池用スラリー、電極およびリチウム二次電池に関する。

従来の技術

電池の電極は、通常、電池用バインダー（以下、単に「バインダー」ということがある）を溶媒に溶解させたり、分散媒に分散させてバインダー組成物となし、このバインダー組成物に活物質を混合した混合物である電池電極用スラリー（以下、「スラリー」という場合がある）を集電体に塗布し、溶媒や分散媒を乾燥などの方法で除去して、集電体に活物質を結着させると共に、活物質同士を結着させて製造される。

電池の容量は、活物質の種類や量、電解液の種類や量などの複数の要因によって決まるが、バインダーの性能も重要な一つの要因となる。バインダーが十分な量の活物質を集電体に結着でき、かつ活物質同士を結着できないと、容量の大きな電池が得られず、また、充放電を繰り返すことによって集電体から活物質が脱落し、電池の容量が低下する。

すなわち、バインダーには集電体と活物質および活物質同士の強い結着性（以下、単に「結着性」ということがある）と、充放電の繰り返しによっても活物質の体積変動によって集電体から活物質が脱落したり、活物質同士が脱落しないような結着持続性（以下、単に「結着持続性」ということがある）が要求されている。

リチウム二次電池のバインダーとして工業的に多用されているのは、ポリビニリデンフルオライド系重合体であり、これをN-メチルピロリドンなどに溶解し

て有機溶媒系バインダー組成物としたのち、活物質を混合してスラリーとし、集電体に塗布、乾燥して電極を形成している。しかし、このバインダーを用いた場合、集電体と活物質との結着性が必ずしも十分ではないうえに、充放電の繰り返しによる活物質の体積変動によって活物質が脱落する（結着力不足）という結着持続性に大きな問題がある（例えば、特開平6-163031号公報など）。これは、ポリビニリデンフルオライド系重合体は活物質を網目（フィブリル）状に囲い込むと考えられ、これによって活物質同士の結着には強い結着性を有しているものの、集電体と活物質との結着には十分な効果がないことに起因するものと考えられる。しかも、ポリビニリデンフルオライド系重合体は十分なゴム弾性を有していないため充放電の繰り返しによる活物質の体積変動に対応できず、活物質が脱落することを防ぐ結着持続性に対して十分な効果が得られない。

そこで、ゴムのゴム弾性に着目し、未架橋のゴムの溶液に活物質を混合したペーストを用いることが提案されている（例えば、特開平3-53450号公報、特開平5-62668号公報など）が、このようなバインダーを用いると容量低下を起こすことがあった。また、水に懸濁したラテックス系のゴム粒子をバインダーとして使用すること（例えば、特開平5-21068号公報、特開平5-74461号公報など）などが提案されているが、通常のゴムラテックスでは集電体と活物質との結着力が不足することがあり、まだ十分な性能は得られていない。

このように公知のゴムをバインダーとして使用した場合には、結着持続性に対してはゴムが有する弾性が大きな効果を示すものの活物質と集電体や活物質同士の結着性に対しては十分な効果がない。

これらのことから、ステレン・ブタジエンゴムを水に懸濁したラテックスにカルボキシメチルセルロースを混合・溶解して用いることによって結着性を強める方法も提案されている（特開平4-342966号公報など）。しかしながら、カルボキシメチルセルロースは電極の柔軟性を低下させるためゴムラテックスが持つ結着持続性とのアンバランスが崩れ、十分な性能が得られていない。従って、結着性および結着持続性に優れ、かつ電池特性にも優れた新たなリチウム二次電池用バインダーの開発が求められているのが現状である。

発明の開示

上記のような従来技術に鑑み、本発明の目的は、結着性と結着持続性とのバランスがよく、優れた電池特性を示す電池用バインダーを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記のような電池用バインダー、液状物質および活物質を含有する電池電極用スラリーを提供することにある。

かくして本発明によれば、化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成している複合ポリマー粒子を含有する電池用バインダーが提供される。

さらに、本発明によれば、上記バインダーと液状物質とを含有する電池用バインダー組成物が提供され；さらに、当該バインダー、液状物質および活物質を含有する電池電極用スラリーが提供され；さらに、当該電池用スラリーを用いたりチウム二次電池電極が提供され；さらに、当該電極を用いたりチウム二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

図面は、本発明の電池用バインダーを構成する、異相構造を形成している複合ポリマー粒子のいくつかの例を示す拡大断面図である。

図1はコアシェル異相構造、

図2は海島状（アイランド・イン・シー）異相構造、

図3はいいだこ状異相構造、

図4は別のいいだこ状異相構造、

図5は並置型（サイド・バイ・サイド）異相構造、

図6は多粒子複合型異相構造、

図7はラズベリー状異相構造、

図8は別の多粒子複合型異相構造、

図9はだるま状異相構造を、それぞれ有する複合ポリマー粒子の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

1. 電池用バインダー（複合ポリマー粒子）

本発明の電池用バインダーを構成する複合ポリマー粒子は、化学構造が異なる

2以上のポリマーが異相構造を形成している粒子である。ここで、「異相構造」とは、粒子構造体が、单一の均一相ではなく、互いに異なる2以上の相から構成されることを意味する。異相構造を形成する各ポリマーは、単に緻密に集合して凝集状態にあるのではなく、化学結合によって相互に結ばれている。好ましくは、複合ポリマー粒子を構成する2以上のポリマーの中には、ガラス転移温度（以下、 T_g という）差が5°C以上である2種のポリマーが含まれる。

本発明で用いる複合ポリマー粒子は、化学構造が異なる2以上のポリマーが形成する单一粒子であり、单一のポリマー（いわゆるブロックポリマーを含む）から形成された均一相からなるものではない。すなわち、单一粒子に化学構造が異なる2以上のポリマー（これらのポリマーは通常、主として結着性に寄与するポリマーと結着持続性に寄与するポリマーとである）があることを必須としている。

主として結着性を有する单一の化学構造のポリマー粒子と主として結着持続性を有する单一の化学構造のポリマー粒子を混合したバインダーを用いて電池電極用スラリーとし電極を製造する場合、ポリマーの比重差、粒子表面張力、表面の極性の違い、粒子の大きさの違いなどにより、活物質とバインダーとを均一に混合することは非常に困難であるが、複数のポリマーを一つの粒子として用いる場合には、このような問題が解消される。

複合ポリマー粒子を構成する2以上のポリマーの割合は、該ポリマーのうち、一つの主要なポリマーAと他の一つの主要なポリマーBとの重量比（A/B）が通常、1/0.01~0.01/1、好ましくは1/0.05~0.05/1の範囲であり、かつ、ポリマーAとポリマーBとの合計量が通常複合ポリマー粒子全体の50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上のものである。

本発明で用いる複合ポリマー粒子の構造は、通常主として結着性に寄与するポリマーと、主として結着持続性に寄与するポリマーとを含む2以上のポリマーが、一つの粒子中に均一に存在している完全混合構造ではなく、結着性と結着持続性の両方の性能を効果的に發揮させるために、化学構造が異なる2以上のポリマーが一つの粒子中に局在して異相構造を形成している。

ここで異相構造とは、单一の均一相ではなく、互いに異なる2以上の相から形

成される構造を指すが、その粒子断面をみると、一般に、複数の相が同様な形状をなして一様に分布することではなく、特異な分布形態を探るので、異形断面構造とも呼ばれている。異相構造をもつポリマー粒子の断面の具体例として図1～図9に示すものがものが挙げられる。すなわち、コアシェル異相構造（図1）、海島状（アイランド・イン・シー）異相構造（図2）、いいだこ状異相構造（図3、図4）、並置型（サイド・バイ・サイド）異相構造（図5）、ラズベリー状異相構造（図7）、多粒子複合型異相構造（図6、図8）、だるま状異相構造（図9）などが挙げられる（「接着」34巻1号第13～23頁記載、特に第17頁記載の図6参照）。これらの異相構造の中ではコアシェル異相構造（図1）が好ましい。また、上記のような各種の異相構造の2以上のものがさらに組合されて一つの複合粒子を形成したものでもよい。

本発明で用いる複合ポリマー粒子は、当該粒子を形成する複数のポリマーの中に、 T_g 差が5℃以上である2種のポリマーが含まれることが望ましい。これによつて結着性と結着持続性の両者の性能がより効果的に發揮される。

本発明で用いられる複合ポリマー粒子は、通常の重合法、例えば、乳化重合法や懸濁重合法、分散重合法、シード重合法などの二段重合による方法によって得ることができる。本発明で用いられる異相構造を有する複合ポリマー粒子の製造方法の具体例としては、ポリマー(a)に対応するモノマー成分を常法により重合し、重合転化率が20～100%、好ましくは40～100%、より好ましくは80～100%まで重合し、引き続き、別のポリマー(b)となるモノマー成分を添加し、常法により重合させる方法（二段重合法）、別々に合成されたラテックス状の2種類以上のポリマー粒子を室温～300℃、好ましくは50～200℃で、2～100時間、好ましくは4～50時間攪拌混合し複合ポリマー粒子を得る方法などが挙げられる。

これらの重合法において用いられる分散剤は、通常のラテックスの合成で使用されるものでよく、具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム

などのスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェート塩；アルカンスルホン酸塩；アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤；ゼラチン、無水マレイン酸-スチレン共重合体、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、重合度700以上かつケン化度75%以上のポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーなどが例示される。これらの分散剤は単独でも2種類以上を組合せ用いてもよい。分散剤の添加量は任意に設定でき、モノマー総量100重量部に対して通常0.01~10重量部程度である。重合条件によっては分散剤を使用しなくてもよい。

重合開始剤は、通常の乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合などで用いられるものでよく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；ベンソイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物などがある。これらは単独で、または酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などのような還元剤と組合せたレドック系重合開始剤であってもよい。また、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物；2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのアミジン化合物；などを使用することもできる。これらは単独で、または2種類以上を組合せ用いることができる。重合開始剤の使用量は、モノマー総重量100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任

意に選択できるが、通常、重合温度は約50～200℃であり、重合時間は0.5～20時間程度である。さらに、重合に際しては通常知られている添加剤、例えばアミンなどの重合助剤を併用することもできる。

さらに、本発明の複合ポリマー粒子の別の製造方法としては、複数のポリマーを溶剤の存在下あるいは非存在下に混合し、凝固乾燥後粉碎し、またはスプレードライ法などの方法により噴霧乾燥して粉体とする方法が例示される。

本発明において好ましいTg差が5℃以上の2つのポリマーを含む複合ポリマー粒子は、上記手法により作製されたものであるのが好ましい。このような好ましい複合ポリマー粒子は、低TgポリマーAと高TgポリマーBとからなる複合ポリマー粒子の場合、ポリマーAのTgとポリマーBのTgの差が5℃以上ものである。低TgポリマーAと高TgポリマーBと任意のTgのポリマーCとからなる複合ポリマー粒子の場合、ポリマーAのTgとポリマーBのTgの差が5℃以上であればよく、ポリマーAのTgとポリマーCのTgの差や、ポリマーBとポリマーCのTgの差は5℃以上、または5℃未満のいずれであってもよい。

なお、本発明においてTgは、誘電損失の温度変化から測定された値である。

低TgポリマーAと高TgポリマーBの割合は、両者の重量比(A/B)が通常1/0.01～0.01/1の範囲、好ましくは1/0.05～0.05/1の範囲であり、また、低TgポリマーAと高TgポリマーBとの合計量は、複合ポリマー粒子全体の50重量%以上が好ましく、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上である。一方のポリマー量が多すぎると、他方の特性とのバランスが取れず、電池のサイクル特性が低下したり、電極作製時に割れ欠けが発生したりする場合がある。

低Tgポリマーと高TgポリマーのそれぞれのTgに格別限定はないが、低TgポリマーのTgは通常-200℃以上30℃以下、好ましくは-160℃以上20℃以下、特に好ましくは-100℃以上10℃以下である。低TgポリマーのTgが高過ぎると集電体と活性物質や活性物質同士の接着性や電極の柔軟性に欠けるおそれがある。高TgポリマーのTgは、低TgポリマーのTgより通常5℃以上、好ましくは10℃以上、より好ましくは30℃以上高い。Tg差の上限は特に制限されないが、500℃以下、好ましくは400℃以下、より好ましくは

300°C以下であり、また高Tgの上限は特に制限されないが、通常500°C以下、好ましくは450°C以下、より好ましくは350°C以下、とりわけ好ましくは200°C以下である。高Tgポリマーと低TgポリマーとのTg差が小さ過ぎると、充放電の繰り返しによる活物質の脱着が多くなり、結着持続性の効果が十分に得られない場合がある。すなわち、集電体と活物質および活物質同士の結着性に寄与するポリマーは高Tgポリマーであり、充放電の繰り返しによる活物質の体積変動による活物質の脱着を防止する結着持続性に寄与するポリマーは低Tgポリマーであり、両方のポリマーを含有する複合ポリマー粒子が、バインダーとして結着性と結着持続性とをバランスよく保有すると考えられる。

本発明で用いる複合ポリマー粒子の形状は、球形であっても異形であってもあるいは不定形であってもよく、特に制限はないが、その粒子径は、通常0.05~1,000μm、好ましくは0.01~100μm、特に好ましくは0.05~10μmである。粒子径が大きすぎると電池用バインダーとして使用する場合に、電極活物質と接触し難くなり、電極の内部抵抗が増加する。小さ過ぎると必要なバインダーの量が多くなりすぎ、活物質の表面を被覆してしまう。なお、ここでいう粒子径は、透過型電子顕微鏡写真でポリマー粒子100個の粒子の長径と短径とを測定し、その平均値として算出された値である。

本発明で用いる複合ポリマー粒子のゲル含量は、通常30%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上である。なお、本発明においてゲル含量はトルエン不溶分として算出され、具体的には1gの複合ポリマー粒子を100°Cで24時間乾燥させ、複合ポリマー粒子の乾燥重量を測定後、この複合ポリマー粒子を25°Cの室温中、トルエン100gに24時間浸漬し、200メッシュのふるいにかけ、ふるいの上に残留した固体物を乾燥させ、重量を測定し、(ふるい上の残留固体物乾燥重量/複合ポリマー粒子乾燥重量)×100の計算式から算出した値である。ゲル含量が少なすぎると、電解液に溶解することがあり好ましくない。

本発明で用いる複合ポリマー粒子の原料となるそれぞれのポリマーを構成するモノマーとしては、共役ジエン系モノマー、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーおよびこれらと共に重合可能なモノマーが挙げられる。

共役ジエン系モノマーの具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペントジエン、ピペリレンなどが挙げられ、好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどである。

(メタ) アクリル酸エステル系モノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；などが挙げられる。これらの中でも好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルであり、アルキル部分の炭素数は1~6、好ましくは1~4のものである。

共役ジエン系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと共に重合可能なモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系モノマー；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル基含有モノマー；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系モノマー；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド系モノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジル基含有モノマー；スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；メタクリ

ル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸系モノマー；メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリル酸系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸系モノマー；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸などの不飽和ジカルボン酸系モノマー；マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチルなど不飽和ジカルボン酸モノエステル；などが挙げられる。これらの中でも、好ましい例としてはスチレン系モノマーやニトリル基含有モノマー、ポリカルボン酸モノマー、不飽和モノカルボン酸系モノマー、アルコキシ基含有メタクリル酸系モノマーなどが挙げられる。

T_g差が5℃以上の複合ポリマー粒子においても、このようなモノマーを任意に組み合わせて常法に従って低T_gポリマー、高T_gポリマー、およびその他のポリマーを合成すればよく、T_gが5℃以上異なるポリマーを得るためにそれぞれ異なるモノマーを用いるのはもちろんのこと、モノマー組成比を変えたり、重合度を変えたり、または更に架橋の度合いを変えることなどによっても、異なるT_gのポリマーが得られるので、同様のモノマーを使用して、低T_gポリマーと高T_gポリマーとを得ることもできる。

本発明で用いる複合ポリマー粒子を構成するポリマーのうち、結着持続性に優れており、低T_gポリマーとして好ましく用いることができるものとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-1, 3-ブタジエン共重合体、スチレン-1イソプレン共重合体、スチレン-1, 3-ブタジエン-1イソプレン共重合体、1, 3-ブタジエン-1アクリロニトリル共重合体、1, 3-ブタジエン-1イソプレン-1アクリロニトリル共重合体、スチレン-1アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン共重合体、スチレン-1アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-1メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-1アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-1イタコン酸共重合体、スチレン-1アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-1メタクリル酸メチル-1フマル酸共重合体、ポリスチレン-1ポリブタジエンブロック共重合体、スチレン-1, 3-ブタジエン-1イタコン酸-1メタクリル酸メ

チルーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリル酸n-ブチル-イタコン酸-メタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシルーアクリル酸メチルーアクリル酸-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどの、共役ジエン系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体や、共役ジエン系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと各種の共重合可能なモノマーを用いた共重合体などが挙げられる。

一方、高Tgポリマーとしては、(メタ)アクリル酸系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと共に重合可能なモノマーとの共重合体が好ましいポリマーとして例示される。特に(メタ)アクリル酸エステル系モノマースチレン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系モノマースチレン-1,3-ブタジエン共重合体などは、高Tgポリマーとしてとりわけ好ましい例である。また、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン・ブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン・ブロック共重合体、スチレン-イソブレン・ブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン・ブロック共重合体、メチルメタクリレート重合体、ビニルアルコール重合体、酢酸ビニル重合体などの熱可塑性エラストマーも、好ましい高Tgポリマーとして用いることができる。(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを使用する場合には、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、このアルキル部分が炭素数1~4のものが特に好ましい。

さらに、複合ポリマー粒子の結着性や結着持続性を高めるために、これらのポリマーを、架橋剤を用いて架橋することが好ましい。架橋剤を使用する場合、その使用量は反応条件やポリマーの種類などによって異なるが、通常、ポリマーに対して30重量%以下である。

架橋剤の具体例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3,1,4

ービス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3, 2, 5-トリメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテートなどのパーオキサイド系架橋剤やアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどのアゾ化合物；エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート化合物；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリレート化合物；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；などの架橋性モノマーなどが例示される。架橋剤としては、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物およびジビニルベンゼンなどのジビニル化合物などの架橋性モノマーを用いることが好ましい。このような架橋剤は通常モノマー成分100部に対して0. 05部～30部、好ましくは0. 5部～10部使用する。

また、必要に応じてチオ硫酸ナトリウム、アミンなどの架橋助剤を併用してもよい。

さらに本発明においては、上記のような複合ポリマー粒子を単独で、または2種以上組み合わせて用いたり、複合ポリマー粒子以外のポリマー粒子と組み合わせて用いることもできる。複合ポリマー粒子と複合ポリマー粒子以外のポリマー粒子とを組み合わせて用いる場合、複合ポリマー粒子以外の粒子が多すぎると十分な効果が得られないものので、複合ポリマー粒子以外のポリマー粒子の割合は全粒子の50重量%以下、好ましくは30重量%以下にとどめるべきである。2. 電池電極用バインダー組成物

本発明のバインダーを液状物質に分散させることによって本発明の電池電極用

バインダー組成物が得られる。

上述の複合ポリマー粒子は、バインダーとして乾燥状態で活物質や添加剤と共に混合された後、そのまま集電体へ加圧接着して電極となし、あるいは適当な液状物質を加えてペーストとしこれを集電体に塗布して電極としてもよいが、上述した複合ポリマー粒子を適当な分散媒となる液状物質に分散させたバインダー組成物を調製し、これに活物質や更に必要に応じて添加剤などを混合してスラリーとして電極の集電体に塗布し、電極を製造することが望ましい。

本発明のバインダー組成物に用いられる分散媒となる液状物質は、特に制限されないが、さらに活物質などを混合して得られる後述する本発明の電池電極用スラリーを集電体に塗布乾燥した時、複合ポリマー粒子の形状を保持することができる常温常圧で液体のものが好ましい。

使用可能な液状物質（以下、「分散媒」ということがある）は、上述の複合ポリマーおよび活物質を分散させることができるものであればよく、具体例としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、イソペントノール、ヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、シクロヘプタノンなどのケトン類；メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ*n*-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類； γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトンなどのラクトン類； β -ラクタムなどのラクタム類；シクロ pentan、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族類；ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、*n*-アミルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、N-メ

チルピロリドンなどの鎖状および環状のアミド類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；後述する電解液の溶媒となる液状物質；などが例示されるが、これらのなかでも沸点80°C以上、好ましくは85°C以上の分散媒を用いるのが、電極作製工程上好ましい。

また、必要に応じて、後述するスラリーの項で説明する添加剤や他の保存安定剤などを添加することもできる。

3. 電池電極用スラリー

本発明のスラリーは上述した本発明のバインダー組成物に、活物質および必要に応じて添加物を混合したものである。

活物質としては、通常のリチウム二次電池で使用されるものを用いることができる、例えば、負極活物質として、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMBなどのPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセンなどの導電性高分子； Li_xMyN_z （但し、Liはリチウム原子を表し、Mは金属、好ましくはMn、Fe、Co、Sn、B、Al、Ti、W、Si、Cu、V、CrおよびNiから選択された少なくとも一種を表し、Nは窒素原子を表す。また、x、yおよびzはそれぞれ $7.0 \geq x \geq 1.0$ 、 $4 \geq y \geq 0$ 、 $5 \geq z \geq 0.5$ の範囲の数である）で表されるリチウムニトリド金属化合物； $A_x\text{MyO}_p$ （但し、AはLi、Mは遷移金属原子、好ましくはCo、Ni、Al、SnおよびMnから選択された少なくとも一種、Oは酸素原子を表し、x、y、zはそれぞれ $1.10 \geq x \geq 0.05$ 、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ 、 $5.00 \geq z \geq 1.5$ の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物；TiS₂、LiTiS₂などの金属化合物；などが例示される。

また、正極活物質としては、TiS₂、TiS₃、非晶質MoS₃、Cu₂V₂O₃、非晶質V₂O-P₂O₅、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃、 $A_x\text{MyN}_z\text{O}_p$ （但し、AはLi、MはCo、Ni、FeおよびMnから選択された少なくとも一種、NはMとならない他の金属、好ましくはAlおよびSnから選択された少なくとも一種、Oは酸素原子を表し、x、y、z、pはそれぞれ、 $1.10 \geq x \geq 0.05$ 、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ 、 $2.00 \geq z \geq 0.5$ 、 $5.00 \geq p \geq 1.5$ の範囲の数である）で表される複合金属酸化物が例示される。さらに、ポリアセ

チレン、ポリ-*p*-フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。

本発明の電極用スラリー中の活物質の量は特に制限されないが、通常、複合ポリマー粒子量に対して重量基準で1～1,000倍、好ましくは2～500倍、より好ましくは3～300倍、とりわけ好ましくは5～200倍になるように配合する。

活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が多すぎると活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。なお、電極用スラリーに分散媒を追加して集電体に塗布しやすい濃度に調節して使用することもできる。追加する分散媒は、前記液状物質と同様である。

さらに必要に応じて、本発明のスラリーにはスラリーの粘度調整剤、結着補助剤、導電材などの各種添加剤を添加することができる。

添加剤としては、任意に選択したものが使用できるが、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロースなどのセルロース化合物（これらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩などの塩類を含む）、ポリエチレンオキサイド、エチレングリコール、ポリカルボン酸などの水溶性ポリマー、極性基を有する未架橋のゴム、PVDF、PTFEなども用いることができ、また、場合によっては、例えばエチレン-プロピレンゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレンなどの極性基を持たないゴムやプラスチックなどのポリマーなどを用いることができる。中でも、セルロース化合物や極性基を有する未架橋のゴムなどは電池性能を向上させるのに好ましい添加剤である。

4. リチウム二次電池電極

本発明の電極は、上記スラリーを集電体に塗布し、分散媒を除去して集電体表面に形成されたマトリックス中に活物質を固定したものである。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属製のものを用いる。形状も特に制限され

ないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものを用いる。

スラリーの集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、分散媒を除去した後に形成される活物質層の厚さが通常0.005～5mm、好ましくは0.05～2mmになる程度の量である。分散媒を除去する方法も特に制限されないが、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く分散媒が揮発するように調整して除去する。

5. リチウム二次電池

本発明のリチウム二次電池は、本発明の上記電極を正極および／または負極に用いたりチウム二次電池である。リチウム二次電池としては、リチウムメタル二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマーニー二次電池、リチウムイオンポリマーニー二次電池などが挙げられる。

このようなリチウム二次電池の電解液は通常用いられるものでよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。例えば、電解質としては、LiClO₄、LiBF₄、CF₃SO₃Li、LiI、LiAlCl₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、Li(CF₃SO₂)₂Nなどのリチウム二次電池で常用される電解液の電解質が挙げられ、電解液の溶媒としては、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物類、リン酸エステル系化合物類、スルホラン系化合物類などが例示され、一般にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類が好適である。

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例中の部は、すべて重量部を表す。

実施例および比較例中、ゲル含量、Tg、粒子径と構造は以下の方法により、または以下の計器を用いて測定した。

(1) ゲル含量(%)：1gの複合ポリマー粒子を100℃で24時間乾燥させ

、その乾燥重量を測定した。次いで、この複合ポリマー粒子を25℃において、トルエン100gに24時間浸漬した後、200メッシュのふるいにかけ、ふるいの上に残留した固体物を乾燥させ、重量を測定して、以下の計算式（I）から算出した。

$$(ふるい上の残留固体物乾燥重量 / ポリマー乾燥重量) \times 100 \quad (I)$$

(2) T_g ：昇温速度1℃／分で、誘電損失の温度変化点により測定した。

(3) 粒子径および異相構造：透過型電子顕微鏡写真で、ポリマー粒子100個について、各粒子の長径と短径とを測定し、その平均値を求めた。また、必要に応じてオスミウム酸で染色して透過型電子顕微鏡にて粒子内部の異相構造を観察した。

実施例1

(ポリマーの製造)

攪拌機付き50Kgf/cm²耐圧オートクレーブに、1, 3-ブタジエン400部、スチレン200部、架橋剤としてジビニルベンゼン5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、イオン交換水1, 500部、重合開始剤としてアソビスブチロニトリル15部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温し重合した。モノマー消費量98%となった時、さらにメタクリル酸メチル200部、スチレン50部、ジビニルベンゼン5部、イオン交換水200部を加え、十分に混合し、重合させ、モノマー消費量が99.8%になった時点で冷却し反応を止め、複合ポリマー粒子aのラテックスを得た。

透過型電子顕微鏡観察から、複合ポリマー粒子a中の粒子断面をオスミウム酸染色をして炭素-炭素二重結合を有する部分を染色し、粒子内部の構造を観察したところ、本発明の複合ポリマー粒子aの殆どは、コアシェル異相構造（図1）の複合ポリマー粒子を主とし、このほか海島状異相構造（図2）、いいだこ状異相構造（図3、図4）および並置型異相構造（図5）を有する粒子からなっていることを確認した。

透過型電子顕微鏡写真から求めたこのラテックス状態のポリマー粒子aの粒子径は0.28μmであり、また、 T_g は-79℃と105℃であった。

得られたラテックスに硫酸アルミニウム5%水溶液2, 000部を加えて、複

合ポリマー粒子を凝固させた後、全量を200メッシュのナイロン布で濾過して水を除き、ポリマー凝固物を得た。凝固物を希塩酸で洗浄し、さらに水で洗浄して水層が中性になるまで水洗浄を繰り返した。濾過により、水分と凝固したポリマーを分離した後、ポリマーを60°Cで12時間真空乾燥して、乾燥複合ポリマー粒子a（凝集体）を得た。この複合ポリマーのゲル含量は92%であった。

（負極の製造）

このようにして得た乾燥複合ポリマー粒子aを、ホモジナイザーを用いてN-メチルピロリドン（以下、NMPという）に分散させ、複合ポリマー粒子a 15重量部（固体分重量）、NMP 85重量部のバインダー組成物Aを得た。

カーボン（ロンザ社製「KS-15」／グラファイト系カーボン）90重量部に複合ポリマー粒子a 10重量部（固体分重量）となるように、先に得たバインダー組成物Aを加え、十分に混合して負極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmの銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ25μmの負極電極Aを得た。

（正極の製造）

コバルト酸リチウム90重量部に、複合ポリマー粒子a 7重量部（固体分重量）となるように先に得たバインダー組成物Aを加え、さらにアセチレンプラック3重量部、NMP 50重量部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmのアルミニウム箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ55μmの正極電極Aを得た。

（電池の製造）

先に得た各電極を2cm²の正方形に切断し、厚さ25μmのポリプロピレン製セパレーターを挟み、これを、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（体積比）混合液にLiPF6を1mol/Lリットルの濃度となるよう溶解させた電解液に入れた電池20セルを作製した。

（電池性能の評価）

電気容量の測定は、20セルの電池をそれぞれ定電流法（電流密度：0.1mA/cm²）で4.0Vに充電し、3.0Vまで放電する充放電を繰り返して行

った。その平均値を評価結果とした。

この結果、放電容量は、5サイクル終了時で205mA h/g、10サイクル終了時で200mA h/g、50サイクル終了時で195mA h/gと電気容量の低下は極めて少なものであった。

実施例2

(ポリマーの製造)

攪拌機付き50Kg f/cm²耐圧オートクレーブに、1,3-ブタジエン340部、スチレン200部、イタコン酸20部、メタクリル酸メチル20部、アクリロニトリル20部、架橋剤としてジビニルベンゼン5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、イオン交換水1,500部、重合開始剤としてアソビスブチロニトリル15部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温し重合した。モノマー消費量98%となった時、さらにメタクリル酸メチル200部、スチレン150部、ジビニルベンゼン5部、イオン交換水200部を加え、十分に混合し、重合させ、モノマー消費量が99.8%になった時点で冷却し反応を止め、複合ポリマー粒子bのラテックスを得た。

実施例1と同様に透過型電子顕微鏡で観察した結果、得られた複合ポリマー粒子bの殆どはコアシェル異相構造(図1)であり、このほか海島状異相構造(図2)、並置型異相構造(図5)およびだるま状異相構造(図9)の粒子もあることを確認した。

この複合ポリマーの粒子径は0.17μmであり、T_gは-51℃および102℃であった。また、ゲル含量は95%であった。

得られたラテックス100部にNMP1,000部を加え、エバボレーターを用いて80℃減圧下で水を留去し、水分量100ppmの複合ポリマー粒子bのNMP分散体を得た。この分散体中に含有する複合ポリマー粒子bのゲル含量は95%であった。ここで得られたNMP分散体はバインダー組成物Bとして電極の製造に使用するものである。

(負極の製造)

カーボン(ロンザ社製「KS-15」)92重量部に、複合ポリマー粒子bを5重量部(固体分重量)となるように、先に得たバインダー組成物Bを加え、さ

らにヒドロキシエチルセルロースの1重量%NMP溶液を固体分3重量部となるように加えて十分に混合し、負極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmの銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ25μmの負極電極Bを得た。

(正極の製造)

コバルト酸リチウム90重量部に、複合ポリマー粒子b 7重量部（固体分重量）となるように先に得たバインダー組成物Bを加え、さらにアセチレンブラック3重量部、NMP50重量部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmのアルミニウム箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ55μmの正極電極Bを得た。

(電池の製造)

負極電極B、正極電極Bを用い、実施例1と同様にして電池を作製した。

(電池性能の評価)

実施例1と同様の方法によって電気容量の測定した。この結果、放電容量は、5サイクル終了時で230mAh/g、10サイクル終了時で225mAh/g、50サイクル終了時で222mAh/gと電気容量の低下は極めて少ないものであった。

実施例3

(負極の製造)

カーボン（ロンザ社製「KS-15」）92重量部に、複合ポリマー粒子a 5重量部（固体分重量）となるように、実施例1で得たバインダー組成物Aを加え、さらに、カルボキシメチルセルロース1重量%を固体分3重量となるように加え、十分に混合して負極用スラリーを得た。このスラリーを幅8cm、長さ20cm、厚さ18μmの銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ25μmの負極電極Cを得た。

(電池の製造と性能の評価)

得られた負極電極C、正極電極として実施例1の正極電極Aを用い、実施例1と同様に電池を作製し、電池性能を評価した。

この結果、放電容量は、5サイクル終了時で 235 mA h/g 、10サイクル終了時で 228 mA h/g 、50サイクル終了時で 225 mA h/g と電気容量の低下は極めて少ないものであった。

実施例4

(ポリマーの製造)

攪拌機付き 50 Kg f/cm^2 耐圧オートクレーブに、アクリル酸n-ブチル340部、スチレン100部、イタコン酸20部、メタクリル酸メチル20部、アクリロニトリル20部、架橋剤としてジビニルベンゼン5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、イオン交換水1500部、重合開始剤としてアソビスピロニトリル15部を入れ、十分攪拌した後、 80°C に加温し重合した。モノマー消費量98%となった時、さらにメタクリル酸メチル200部、スチレン150部、ジビニルベンゼン5部、イオン交換水200部を加え、十分に混合し、重合させ、モノマー消費量が99.8%になった時点で冷却し反応を止め、複合ポリマー粒子dのラテックスを得た。

この複合ポリマー粒子dは粒子径 $0.19\text{ }\mu\text{m}$ であり、その T_g は 6°C と 10°C であった。また、ゲル含量は94%であった。また、実施例1と同様に透過型電子顕微鏡で観察した結果、複合ポリマー粒子dは海島状異相構造(図2)を有する粒子がほとんどであることを確認した。

(電池の製造と性能の評価)

この複合ポリマー粒子dのラテックスを用いたこと、およびNMPの代わりにプロピレンカーボネートを用いたこと以外は実施例1と同様に、バインダー組成物Dを調製し、電池特性を測定した。

この結果、放電容量は、5サイクル終了時で 221 mA h/g 、10サイクル終了時で 215 mA h/g 、50サイクル終了時で 210 mA h/g と電気容量の低下は極めて少ないものであった。

比較例1

(ポリマーの製造)

攪拌機付き 50 Kg f/cm^2 耐圧オートクレーブに、1,3-ブタジエン400部、スチレン200部、架橋剤としてジビニルベンゼン5部、ドデシルベン

ゼンスルホン酸ナトリウム 25 部、イオン交換水 1,500 部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル 15 部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温し重合した。モノマー消費量 98 % となった時、さらにメタクリル酸メチル 200 部、スチレン 50 部、ジビニルベンゼン 5 部、イオン交換水 200 部を加え、十分に混合し、重合した。モノマー消費量が 99.8 % となった時点で冷却し重合を止めた。得られたラテックス粒子の粒子径は 0.17 μm であった。

得られたラテックス粒子を実施例 1 と同様に処理し、乾燥ポリマー粒子を得た。この粒子の T_g は -82℃ であり、複合ポリマー粒子でないことを確認した。また、ゲル含量は 92 % であった。

(電池の製造と性能の評価)

得られた粒子を用い、実施例 1 と同様の方法により電池を作製し、評価した。

その結果、電池容量は 5 サイクル終了時で 150 mAh/g、10 サイクル終了時で 140 mAh/g、50 サイクル終了時で 50 mAh/g と、初期容量もかなり低く、また繰り返しの充放電では極めて激しい容量低下が認められた。

比較例 2

(ポリマーの製造)

攪拌機付き 50 kgf/cm² 耐圧オートクレーブに、メタクリル酸メチル 200 部、スチレン 50 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、架橋剤としてジビニルベンゼン 5 部、イオン交換水 1,000 部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 5 部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温し、重合した。モノマー消費量が 99.8 % となった時点で冷却し重合を止めた。

(電池の製造と性能の評価)

得られたラテックス粒子を実施例 1 と同様に処理し、乾燥ポリマー粒子を得た。この粒子の粒子径は 0.21 μm であり、 T_g は 110℃ であり、複合ポリマー粒子でないことを確認した。また、ゲル含量は 95 % であった。

得られた粒子を用い、実施例 1 と同様の方法により電極を作製したが、電池作製時の電極切断で、ひび割れてしまい電池が作製できなかった。

比較例 3

(ポリマーの製造)

攪拌機付き 50 Kgf/cm²耐圧オートクレーブに、1,3-ブタジエン400部、スチレン100部、架橋剤としてジビニルベンゼン5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、イオン交換水1,500部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル15部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温して重合し、モノマー消費量が99%になった時点で反応を止め、ポリマー粒子H_aのラテックスを得た。ポリマー粒子H_aの粒子径は0.17μmであった。

これとは別に、定格容量5リットルの攪拌機付き50 Kgf/cm²耐圧オートクレーブに、メタクリル酸メチル200部、スチレン50部、架橋剤としてジビニルベンゼン5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25部、イオン交換水1,500部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル15部を入れ、十分攪拌した後、80℃に加温して重合し、モノマー消費量が99.8%になった時点で反応を止め、ポリマー粒子H_bのラテックスを得た。ポリマー粒子H_bの粒子径は0.12μmであった。

(電池の製造と性能の評価)

得られたポリマー粒子H_aおよびH_bを、固形分を重量比で1:1になるように混合し、実施例4と同様に電池特性を評価した。その結果、電池容量は5サイクル終了時で113mAh/g、10サイクル終了時で90mAh/g、50サイクル終了時で27mAh/gと、初期容量もかなり低く、また繰り返しの充放電では極めて激しい容量低下が認められた。

実施例5

(ポリマーの製造)

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下漏斗および窒素導入管を備えた反応容器に、イオン交換水500部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム15部を添加し、よく攪拌した。ついで、反応容器を加熱し、内部温度を80℃に保ち、アクリル酸2-エチルヘキシル86部、アクリル酸メチル10部、アクリル酸2部混合物、ジビニルベンゼン5部および過硫酸アンモニウム25部とイオン交換水5部との混合物を加えて80℃で1時間反応させた。次に、アクリル酸2-エチルヘキシル774部、アクリル酸メチル90部、アクリル酸18部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート20部、ジビニルベンゼン

5部およびイオン交換水300部とドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム2部との混合物を4時間かけて滴下漏斗より滴下し、内部温度を80℃に保ちながらさらに5時間反応させた。その後、冷却しアンモニア水を加えてpH=8としポリマー粒子e-1を得た。このポリマー粒子e-1の粒子径は0.26μmであり、Tgは-39℃であった。また、ゲル含量は96%であった。

これとは別に攪拌機付きオートクレーブ中に水2,000部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10部、過硫酸カリウム15部、1,3-ブタジエン500部、スチレン480部、メタクリル酸20部を仕込み、60℃で15時間反応させた。反応終了後冷却し、アンモニア水を加えてpH9とし、ポリマー粒子e-2を得た。このポリマー粒子e-2の粒子径は0.22μmであり、Tgは12℃であった。

攪拌機付き容器に、先に得たポリマー粒子e-1のラテックスおよびポリマー粒子e-2のラテックスを固形分がそれぞれ1:1となる割合で仕込み、容器内部温度を50℃に保ちながら4時間攪拌混合した。混合後、室温まで冷却し、複合粒子構造を有する複合ポリマー粒子eよりなるラテックスを得た。得られたラテックス中のポリマー粒子を室温で1時間放置後、粒子径および粒子の複合状態を、実施例1と同様に観察した。その結果、ポリマー粒子の殆どは、主に海島状異相構造(図2)であり、いいだこ状異相構造(図4)を有する複合ポリマー粒子も含まれていた。この複合ポリマー粒子eの粒子径は0.26μmであり、Tgは-39℃と12℃、ゲル含量は95%であった。

(電池の製造と性能の評価)

得られた複合ポリマー粒子eからなるラテックスを用いてNMPの代わりに乳酸エチルを用いた他は実施例2と同様の方法によりバインダー組成物Eを調製し、同様に電池特性を評価した。

この結果、放電容量は、5サイクル終了時で205mA h/g、10サイクル終了時で201mA h/g、50サイクル終了時で189mA h/gと電気容量の低下は極めて少ないものであった。

実施例6

(ポリマーの製造)

攪拌機付き 50 Kg f / cm²耐圧オートクレーブに、メタクリル酸メチル 200 部、スチレン 50 部、ジビニルベンゼン 5 部、イオン交換水 200 部を加え、十分攪拌した後、80 °C に加温し重合した。モノマー消費量が 98 % となった時、さらに 1, 3-ブタジエン 400 部、スチレン 100 部、架橋剤としてジビニルベンゼン 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25 部、イオン交換水 1500 部、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル 15 部を入れ、十分に混合し、重合させ、モノマー消費量 99.8 % になった時点で冷却し反応を止め、複合ポリマー粒子 f のラテックスを得た。

透過型電子顕微鏡写真で観察した結果、このラテックス状態の複合ポリマー粒子の粒子径は 0.30 μm であった。実施例 1 と同様に透過型電子顕微鏡で観察した結果、得られた複合ポリマー粒子 f は、主にコアシェル異相構造（図 1）と海島状異相構造（図 2）の両方の構造を一つの粒子に有する複合ポリマー粒子が大半であり、その他の構造としていだこ状異相構造（図 4）および多粒子複合構造（図 6）を有する複合ポリマー粒子が含まれていた。この T_g は -55 °C と 100 °C であった。また、この複合ポリマー粒子 f のゲル含量は 95 % であった。（負極の製造）

このようにして得られた複合ポリマー粒子 f 15 重量部（固形分重量）、NMP 85 重量部のバインダー組成物 F 1 を実施例 1 と同様の方法で得た。

カーボン（ロンザ社製「KS-15」）90 重量部に複合ポリマー粒子 f 10 重量部（固形分重量）となるように、先に得たバインダー組成物 F 1 を加え、十分に混合して負極用スラリーを得た。このスラリーを幅 8 cm、長さ 20 cm、厚さ 18 μm の銅箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ 25 μm の負極電極 F を得た。

（正極の製造）

複合ポリマー粒子 f を実施例 2 と同様に NMP に分散させて、バインダー組成物 F 2 を作製した。コバルト酸リチウム 90 重量部に、複合ポリマー粒子 f 7 重量部（固形分重量）となるようにバインダー組成物 F 2 を加え、さらにアセチレンブラック 3 重量部、NMP 50 重量部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。このスラリーを幅 8 cm、長さ 20 cm、厚さ 18 μm のアルミニ

ウム箔に塗布、乾燥し、得られたフィルムをロールプレスして厚さ 25 μm の正極電極 F を得た。

(電池の製造)

先に得た各電極を 2 cm² の正方形に切断し、厚さ 25 μm のポリプロピレン製セパレーターを挟み、これを、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 : 1 (体積比) 混合液に LiPF₆ を 1 mol / リットルの濃度となるよう溶解させた電解液中に入れた電池 20 セルを作製した。

(電池性能の評価)

電気容量の測定は、20 セルの電池をそれぞれ定電流法 (電流密度 : 0.1 mA / cm²) で 4.0 V に充電し、3.0 V まで放電する充放電を繰り返し、電気容量を測定した。その平均値を評価結果とした。

この結果、放電容量は、5 サイクル終了時で 210 mAh / g、10 サイクル終了時で 202 mAh / g、50 サイクル終了時で 185 mAh / g と電気容量の低下は極めて少なものであった。

実施例 7

負極の製造に際し、バインダーの分散媒を NMP の代わりに水に代えた他は実施例 2 と同様にして負極を作製し、また、実施例 1 と同様にして正極を作製し、電池性能の評価を行った。その結果、放電容量は、5 サイクル終了時で 199 mAh / g、10 サイクル終了時で 194 mAh / g、50 サイクル終了時で 170 mAh / g と電気容量の低下は極めて少なものであった。

実施例 8

(ポリマーの製造)

攪拌機付き 50 Kgf / cm² 耐圧オートクレーブに、1,3-ブタジエン 150 部、メタクリル酸メチル 30 部、スチレン 300 部、架橋剤としてジビニルベンゼン 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25 部、イオン交換水 1,500 部を加え、重合開始剤としてアソビスブチロニトリル 15 部を入れ、十分攪拌した後、80 °C に加温し重合した。モノマー消費量が 95 % となった時、さらにアクリル酸 n-ブチル 340 部、スチレン 100 部、イタコン酸 20 部、メタクリル酸メチル 20 部、アクリロニトリル 20 部、架橋剤としてジビニルベ

ンゼン5部、イオン交換水200部を加え、十分に混合し、重合させ、モノマー消費量が99.8%となった時点で冷却し、反応を止め、複合ポリマー粒子gのラテックスを得た。この複合ポリマー粒子gは粒子径0.25μmであり、部分粒子径は0.20μmであった。そのT_gは5°Cと112°Cであった。また、ゲル含量は94%であった。

実施例1と同様に透過型電子顕微鏡で観察した。複合ポリマー粒子dの殆どはコアシェル異相構造(図1)であり、いいだこ状異相構造(図4)および並置型異相構造(図5)を有する粒子も含まれていた。

(電池の製造と性能の評価)

この複合ポリマー粒子gのラテックスを用い、NMPの代わりにアーブチロラクトンを用いた他は、実施例1と同様にバインダー組成物Gを調整し、電池特性を測定した。

この結果、放電容量は、5サイクル終了時で216mA h/g、10サイクル終了時で213mA h/g、50サイクル終了時で213mA h/gと電気容量の低下が極めて少ないものであった。

産業上の利用可能性

化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成している複合ポリマー粒子を含有する本発明の電池用バインダーは、活物質および液状物質と組合せてスラリーとし、二次電池の電極製造に用いると、バランスのよい結着性と結着持続性を示し、電池性能の向上をもたらす。上記複合ポリマー粒子を構成する2以上のポリマーが、ガラス転移温度(T_g)差が5°C以上である2種のポリマーを含むときは、上記の特長は顕著である。また、そのような特長は、リチウム二次電池において、特に顕著である。

請求の範囲

1. 化学構造が異なる 2 以上のポリマーが異相構造を形成している複合ポリマー粒子を含有する電池用バインダー。
2. 該 2 以上のポリマーが、ガラス転移温度 (T_g) 差が 5 ℃以上である 2 種のポリマーを含む請求の範囲第 1 項記載の電池用バインダー。
3. 該 2 以上のポリマーが、ガラス転移温度 (T_g) 差が 10 ℃以上である 2 種のポリマーを含む請求の範囲第 1 項記載の電池用バインダー。
4. 該 2 以上のポリマーが、ガラス転移温度 (T_g) 差が 30 ℃以上である 2 種のポリマーを含む請求の範囲第 1 項記載の電池用バインダー。
5. 複合ポリマー粒子のゲル含量が 30 %以上である請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の電池用バインダー。
6. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の電池用バインダーと液状物質とを含有する電池用バインダー組成物。
7. 請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の電池用バインダー、液状物質および活物質を含有する電池電極用スラリー。
8. 集電体表面上に、請求の範囲第 7 項に記載の電池電極用スラリーの膜を形成し、液状物質を乾燥除去してなるリチウム二次電池電極。
9. 正極および負極の少くとも一方が請求の範囲第 8 項に記載の電極から構成されているリチウム二次電池。

1/1

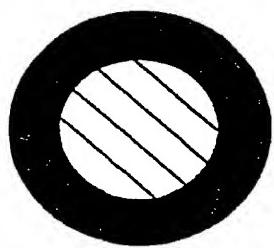


FIG. 1

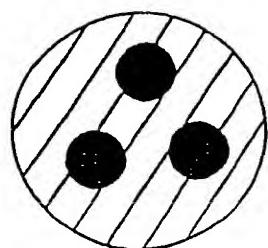


FIG. 2

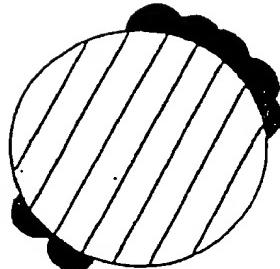


FIG. 3

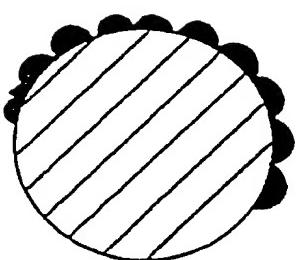


FIG. 4

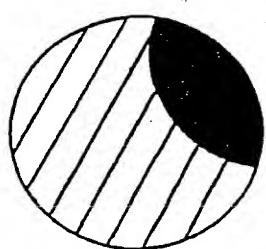


FIG. 5

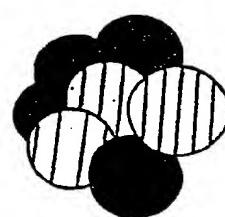


FIG. 6

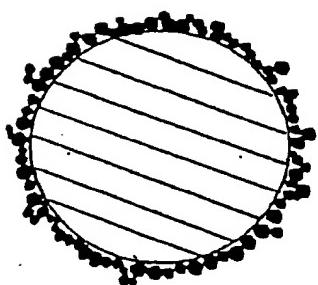


FIG. 7

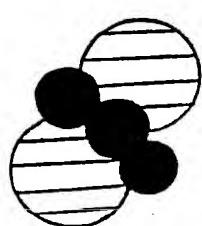


FIG. 8

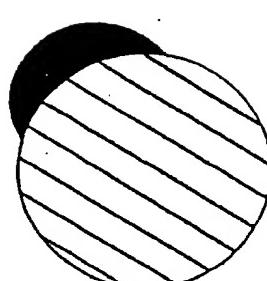


FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/00893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, C09J11/00, C09J151/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, C09J11/00, C09J151/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-275279, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), September 30, 1994 (30. 09. 94), Claims 1 to 4 ; column 2, lines 9 to 18 (Family: none)	1-9
P, X	JP, 9-63590, A (Sony Corp.), March 7, 1997 (07. 03. 97), Claims 1 to 3 ; column 3, lines 10 to 25 (Family: none)	1-9
X	JP, 8-106897, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), April 23, 1996 (23. 04. 96), Claims 1 to 5 ; column 3, line 35 to column 4, line 6 (Family: none)	1-9
X	JP, 6-203836, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), July 22, 1994 (22. 07. 94), Claims 1 to 3 ; column 2, lines 19 to 50 & US, 5380606, A	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
June 4, 1998 (04. 06. 98)

Date of mailing of the international search report
June 16, 1998 (16. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 10-21926, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), January 23, 1998 (23. 01. 98), Claim 1 (Family: none)	2-4
P, A	JP, 9-73904, A (Toyobo Co., Ltd.), March 18, 1997 (18. 03. 97), Claim 3 (Family: none)	2-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/00893

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl* H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, C09J11/00, C09J151/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl* H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, C09J11/00, C09J151/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-275279, A (三洋電機株式会社), 30. 9月. 1994 (30. 09. 94), 請求項1-4, 第2欄第9-18行 (ファミリーなし)	1-9
P, X	J P, 9-63590, A (ソニー株式会社), 7. 3月. 1997 (07. 03. 97), 請求項1-3, 第3欄第10-25行 (ファミリーなし)	1-9
X	J P, 8-106897, A (松下電器産業株式会社), 23. 4月. 1996 (23. 04. 96), 請求項1-5, 第3欄第35行-第4欄第6行 (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 98

国際調査報告の発送日

16.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 齊

印

4K 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-203836, A (三洋電機株式会社), 22. 7月. 1994 (22. 07. 94), 請求項1-3, 第2欄第19-5 0行 & US, 5380606, A	1-9
P, A	JP, 10-21926, A (住友ベークライト株式会社), 2 3. 1月. 1998 (23. 01. 98), 請求項1 (ファミリーなし)	2-4
P, A	JP, 9-73904, A (東洋紡績株式会社), 18. 3月. 1 997 (18. 03. 97), 請求項3 (ファミリーなし)	2-4